

⑤ Int. Cl.

C 08 d 3/08
C 08 d 1/14
C 08 d 9/00
C 08 f 3/18
C 08 f 1/50
C 08 f 29/08

⑥日本分類

26(3)D 112
26(3)B 114.11
26(3)A 272.21
26(3)A 101.2
25(1)B 211.1
26(3)A 272.2
26(3)A 274.3

⑦日本国特許庁

特許公報

⑧特許出願公告

昭49-17667

⑨公告 昭和49年(1974)5月2日

発明の数 1

(全11頁)

1

⑩新規なポリブタジエンの製造法

⑪特 願 昭45-117530

⑫出 願 昭45(1970)12月25日

⑬発明者 杉浦正太郎

市原市五井南海岸8の2宇部興産
株式会社高分子研究所内

同 松浦徹郎

同所

同 上野治夫

同所

同 高野実

同所

同 石川英雄

同所

同 徳富恒彦

同所

⑭出願人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1の12の32

⑮代理人 弁理士 田中博次

発明の詳細な説明

この発明は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式

$A_1 R_n X_3 - n$

(ただし、Rは炭素数1~6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハロゲン原子であり、nは1.5~2の数字である)で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシス重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシス-1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添

加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式

$A_1 R_3$

(ただし、Rは前記と同じである)で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と、一般式 $R'(CN)_m$ (ただし、R'は炭素数1~10のアルキル基または炭素数7~10のアラルキル基または炭素数6~12のアリール基であり、mは1または2である)で表わされるニトリル化合物との4成分から得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2~40%、シス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造法に関するものである。

この発明の方法によつて得られる新規なポリブタジエンは、常法によつて加硫することにより特に引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度の優れた新規なゴム製品にすることができる。

1・3-ブタジエンを重合して得られたシス-1・4構造含有率の高い、いわゆる高シス-1・4-ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の天然ゴムにかわる原料として大量に製造されており、シス-1・4構造含有率を高めるための数多くの報告がある。高シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐磨耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからのゴム製品よりも優れていることが、高シス-1・4-ポリブタジエンの多量に使用されている理由の一つである。しかしながら、高シス-1・4-ポリブタジエンは低温流れが大きく、またこれから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が極めて小さいという重要な欠点を有している。

2

15 1・3-ブタジエンを重合して得られたシス-1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造法に関するものである。

20 この発明の方法によつて得られる新規なポリブタジエンは、常法によつて加硫することにより特に引裂強度、屈曲亀裂特性および引張強度の優れた新規なゴム製品にすることができる。

25 1・3-ブタジエンを重合して得られたシス-1・4構造含有率の高い、いわゆる高シス-1・4-ポリブタジエンは、タイヤその他のゴム製品の天然ゴムにかわる原料として大量に製造されており、シス-1・4構造含有率を高めるための数多くの報告がある。高シス-1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の物理的性質が、特に反発弾性の良いこと、発熱量の小さいこと、耐磨耗性の優れていることなどの点で天然ゴムからのゴム製品よりも優れていることが、高シス-1・4-ポリブタジエンの多量に使用されている理由の一つである。しかしながら、高シス-1・4-ポリブタジエンは低温流れが大きく、またこれから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が極めて小さいという重要な欠点を有している。

そのうち低温流れを減少させる方法については既に数多くの方法が提案されているが、シスー1・4-ポリブタジエンから得られたゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を大きくさせる実用的な方法に関しては、これまで全く提案されていなかつた。

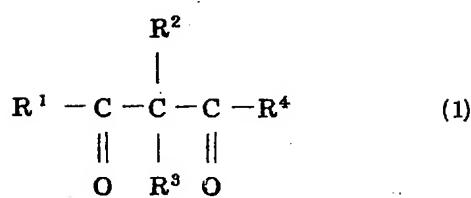
しかしながら、ゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性が小さいことは、タイヤ製品のチッピングが起り易い原因の一つと考えられ、ポリブタジエンからのゴム製品の引裂強度および屈曲亀裂特性を増大させることができることが関係業界において強く要望されている。

この発明の目的は、シスー1・4-ポリブタジエンの優れた特徴を犠牲にすることなく、最終ゴム製品にしたときに顕著に改善された引裂強度および屈曲亀裂特性を示すポリブタジエンを提供することにある。

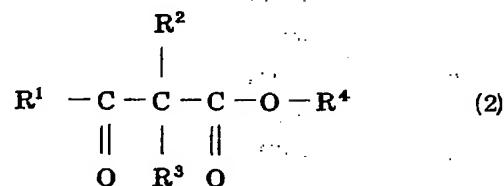
この目的は、不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式 $A_1 R_n X_{3-n}$ で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから得られるシスー重合触媒の存在下に、1・3-ブタジエンを重合してシスー1・4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1・3-ブタジエンおよび/または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、前記の一般式 $A_1 R_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と、前記の一般式 $R'(CN)_m$ で表わされるニトリル化合物とから得られる1・2重合触媒を存在させて、1・3-ブタジエンを重合し、1・2構造含有率が2~40%、シスー1・4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させることの発明の方法によつて達成される。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分の一つであるコバルト化合物またはコバルト錯化合物としては、不活性有機溶媒または液体ブタジエンに可溶なコバルト化合物またはコバルト錯化合物であれば任意のものが使用されうる。例えば、このような可溶性コバルト錯化合物としては、コバルトの β -ジケトン錯体またはコバルトの β -ケト酸エステル錯体が適当である。 β -

ジケトンとしては、例えば一般式



(ただし式中 R_1 および R_4 の各々は炭素数3までのアルキル基であり、 R^2 および R^3 の各々は水素原子または炭素数3までのアルキル基である。) の β -ジケトン類が使用でき、また β -ケト酸エステルとしては一般式



(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は(1)式と同じである。) の β -ケト酸エステルが使用される。

特に適当な錯体は、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート、コバルトアセト酢酸エステル錯体である。

またコバルト錯化合物として、次のようなハロゲン化コバルト錯体も使用することができる。つまり、このハロゲン化コバルト錯体は、ハロゲン化コバルト $C_6 X_n$ (ただし、 X はハロゲン原子であり、特に塩素原子が好ましく、 n は2または3である。) と、このハロゲン化コバルトと配位して錯体を作ることができる配位子、例えば、ビリジン、トルエチルアミン、トリブチルアミンおよびジメチルアニリンなどの第3級アミン類、メチルアルコールおよびエチルアルコールなどのアルコール類、トリフェニルホスフィンおよびトリブチルホスフィンなどの第3級ホスフィン類、アセトンなどのケトン類、N・N-ジメチルホルムアミド、N・N-ジメチルアセトアミドおよびN・N-ジエチルホルムアミドなどのN・N-ジアルキルアミドとの錯体であり、特に塩化コバルト-ビリジン錯体、塩化コバルト-エチルアルコール錯体が好ましい。

また、可溶性コバルト化合物として、炭素数6以上の有機カルボン酸のコバルト塩、例えばコバルトオクトエート、コバルトナフテネート、コバルトベンゾエートなどを好適に用いることができる。

さらにシス重合触媒のコバルト成分の一つである金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質の性質および製法は、特公昭43-15627号公報に詳述されている。

シス重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $A_1 R_n X_3 - n$ で表わされるハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどを特に好適に用いることができる。

この発明の方法において、シス重合触媒の使用量は、触媒成分の種類および組合せ、並びに重合条件によって相違するが、コバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、1・3-ブタジエン1モル当たり、0.002ミリモル以上、好ましくは0.01ミリモル以上のコバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用し、0.2ミリモル以上、好ましくは0.5ミリモル以上のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用する。この場合、アルミニウム成分とコバルト成分とのモル比 A_1 / C_0 が、5以上、特に15以上であることが好ましい。

シス重合触媒のコバルト成分として、金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合は、1・3-ブタジエン100g当たり、0.025~5gの前記の電気化学的に得られた物質を使用し、前記のコバルト成分に対して0.1~5重量倍のハロゲン含有有機アルミニウム化合物を使用するのが好ましい。

この発明の方法において、前記のコバルト成分とアルミニウム成分とを混合後、熟成して使用すると重合活性が向上するので好ましい。

不活性有機溶媒としては、形成されるシス-1・4-ポリブタジエンを溶解しうる有機溶媒であれば特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キレンのなどのような芳香族炭化水素溶媒、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素溶媒、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、およ

びそれらのハロゲン化物、例えばクロルベンゼンなどが使用できる。

この発明の方法におけるシス重合の重合温度は、-20~80℃、特に5~50℃が好ましく、重合圧力は常圧または加圧のいずれでもよく、重合時間は10分~10時間の範囲が好ましい。また、反応系における1・3-ブタジエンのシス重合時の濃度は全重合溶液に対して3~40重量%の範囲であればよい。

前記のシス重合は、シス-1・4構造含有率9.0%以上、特に9.5%以上で、トルエン中30℃の固有粘度が1.5~8、特に1.8~5.0であるシス-1・4-ポリブタジエンが生成するように行うのが好ましい。固有粘度(η)トルエンを適当な値にする為に、公知の分子量調節剤、例えば、シクロオクタジエン(以後C.O.Dと略記する)、アーレンなどの非共役ジエン類またはα-オレフィン類を使用することができる。

この発明の方法においては、前記のシス重合工程で得られるシス-1・4-ポリブタジエンおよびシス重合触媒を含有する重合溶液中に、1・3-ブタジエンおよび/または溶媒をさらに添加するかまたは添加しないで、さらに1・2重合触媒を存在させて1・3-ブタジエンを1・2重合させるのである。

1・2重合触媒のコバルト成分としては、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質であるが、これは前記のシス重合触媒のコバルト成分とまったく同じものが使用できる。

1・2重合触媒のアルミニウム成分である前記の一般式 $A_1 R_3$ で表わされる有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムトリメチル、アルミニウムトリエチル、アルミニウムトリブチル、アルミニウムトリエニルなどを特に有利に使用することができる。

1・2重合触媒の一成分である二硫化炭素は特に限定されないが水分を含まないものであることが好ましい。

さらに1・2重合触媒の一成分である前記の一般式 $R'(CN)_m$ で表わされるニトリル化合物としては、アセトニトリル、ジエトニトリル、セバボニトリル、ベンゾニトリル、ベンザルニトリル、ベンジルニトリルなどを好適な例として挙げるこ

とができる。

この発明で使用する1・2重合触媒の各成分の添加順序は、前記のニトリル化合物を二硫化炭素の添加前に添加する条件を満足する限り特に限定されない。例えば、初めにコバルト成分および有機アルミニウム化合物を、前記のシス重合後の溶液に存在させ、ニトリル化合物を添加した後に、二硫化炭素を添加する添加順序が特に好ましい。

1・2重合触媒の各成分の使用量は、シス重合触媒と同様に、触媒各成分の種類および組合せ、並びに重合条件によつて相違するが、1・2重合触媒のコバルト成分として、コバルト化合物またはコバルト錯化合物を使用する場合には、1・3-ブタジエン1モル当たり、0.005ミリモル以上、特に0.01~5ミリモルのコバルト成分、0.1ミリモル以上、特に0.5~50ミリモルのアルミニウム成分、0.001ミリモル以上、特に0.005~10ミリモルの二硫化炭素、さらにアルミニウム成分に対するニトリル化合物のモル比R'(CN)_m/A1が30以下、特に0.1~15であるニトリル化合物を使用することが好ましく、またコバルト成分として金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質を使用する場合には、1・3-ブタジエン100モル当たり、0.05~1.0モルのコバルト成分を使用し、他の成分の使用量は、コバルト成分がコバルト化合物またはコバルト錯化合物の場合と同様であり、コバルト成分に対して、0.1~5重量部のアルミニウム成分を使用することが好ましい。

この発明の方法において、シス重合触媒のコバルト成分と1・2重合触媒のコバルト成分とが同一である場合には、シス重合時に、1・2重合にも必要な量のコバルト成分を合せて添加し、1・2重合の際には、残りの他の触媒成分のみを添加することもできる。

また、1・2重合触媒の一成分である一般式R'(CN)_mで表わされるニトリル化合物の添加量を変化させることによつて、最終生成ポリマーの1・2構造部分の融点を適当に110~210℃の範囲の温度に変化させることができる。最終生成ポリマーのゴム物性のうえから、前記の融点は110℃以上、特に好ましくは160℃以上であることが望ましい。

この1・2重合条件は、重合温度が-20~

80℃、特に5~50℃であり、重合圧力が常圧または加圧であり、重合時間が10分~10時間であることが好ましい。また1・3-ブタジエンの全重合溶液に対する濃度は3~40重量%であることが好ましい。

1・2重合用の溶媒は、シス重合用溶媒と同様である。

この発明の方法において使用される1・2重合触媒は、この出願人の出願に係る特願昭44-1096254号明細書に記載の触媒と同様であり、この触媒単独で1・3-ブタジエンの重合に供した場合には、融点が110~210℃の広い範囲のシンジオタクチック-1・2-ポリブタジエンを製造することができる。

この発明を実施する場合には、重合に供する1・3-ブタジエンおよび溶媒の全量をシス重合工程において添加してもよく、あるいは1・3-ブタジエンのシス重合工程では、1・3-ブタジエンおよび溶媒の一部を添加し、次いで1・2重合工程において、必要なブタジエンおよび/または溶媒の残量を添加してもよい。この際、重合系における1・3-ブタジエンの濃度は前記のようく3~40重量%であることが望ましい。

また、この発明の方法は、バッチ式として同一重合容器内でシス重合とこれに続いて1・2重合とを行うことによつても、あるいは連続法として、シス重合域と、これに連なる1・2重合域とで1・3-ブタジエンを連続的に重合させることによつても、工業的に実施できる。

重合反応終了後ポリブタジエンを取得するには公知の方法を適用することができる。例えば、重合反応終了後、重合溶液に重合停止剤を入れて重合反応を停止し、メタノール、アセトンなどの沈殿剤を加えるか、あるいはフラッシュ(水蒸気を吹き込むかまたは吹き込まずして重合溶媒を蒸発除去する)して重合体を析出させ、分離後乾燥してポリブタジエンを得ることができる。

この発明の方法によつて得られるポリブタジエンは、1・2構造含有率が2~40%、特に好ましくは5~25%、更に好ましくは7~20%であり、シス-1・4構造含有率が60%以上、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上であり、テトラリン中135℃の固有粘度[η]アトラリンが0.9~8、好ましくは1.2~

5 であり、1・2構造部分の融点は110℃以上、特に好ましくは160℃以上である。

この発明の方法の特色は、前述したように、最終生成ポリマー中のシスー1・4構造含量が60%以上となる量の特定のシス重合触媒の存在下にポリマーの〔カ〕トルエンが1.5~8となるまで1・3-ブタジエンをシス重合し、続いて、この重合系において新規な1・2重合触媒の存在下に1・3-ブタジエンを最終生成ポリマーの1・2構造含量が2~40%シスー1・4構造含量が60%以上、〔カ〕テトラリンが0.9~8であるように重合すること、およびこのようにして得られたポリブタジエンは前述したミクロ構造を示し、これをゴム製品にしたときに、高シスー1・4-ポリブタジエンの耐磨耗性などの優れた性質を実質的に保有しながら、しかも引張強度および屈曲亀裂特性における際立つた改善を示すものであることである。

この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンの詳細な構造は必ずしも明らかではないが、参考例1における分別沈殿試験の結果や、比較例1~3と実施例とにおけるポリブタジエンの物性の比較結果から、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンには、シスー1・4-ポリブタジエンおよびシンジオタクチックー1・2-ポリブタジエンのほかに、シスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとが結合したポリブタジエンが含まれていることが考えられる。すなわち、参考例1に示されるように、シスー1・4-ポリブタジエンとシンジオタクチックー1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものは分別沈殿により再び、シスー1・4-ポリブタジエンとシンジオタクチックー1・2-ポリブタジエンとに分離できるのに対して、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンは、同じ分別沈殿法によつてシスー1・4-ポリブタジエンと1・2-ポリブタジエンとに明瞭に分離することはできないし、シスー1・4-ポリブタジエンとシンジオタクチックー1・2-ポリブタジエンとをブレンドしたものから得られたゴム製品の物性とこの発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の物性とを比較すると、シスー1・4構造と1・2構造の含有率はほとんど同じであるにもかかわらず、ゴム製品の物性は両

者の間に大きな差違があり、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンから得られたゴム製品の方が特に、引張強度、屈曲亀裂特性および引張強度において極めて優れている。

加硫した後にこのように極めて優れた物性を示すゴム製品になしるようなポリブタジエンは、従来公知の方法によつては全く製造することができないものであり、この発明の方法によつて初めて可能になつたものである。

10 この発明の方法により得られるポリブタジエンは、従来、天然ゴムや高シスー1・4-ポリブタジエンに用いられている既知の配合剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、補強剤、充填剤、老化防止剤、顔料、プロセスオイル等を配合し、それ自体既知の方法で混練し、成形、加硫して任意のゴム製品とすることができる。また油展用の油と混練して、油展ゴム製品も製造できる。

この発明の方法によつて得られたポリブタジエンから得られたゴムは、特に引張強度および屈曲亀裂特性が大きいので、チッピングの起り難いタイヤ製品にすることができる。

またこの発明の方法によつて得られたポリブタジエンを天然ゴムや他の合成ゴムとブレンドして使用することもできる。

次にこの発明の実施例を示す。実施例、比較例および参考例の記載において、ポリブタジエンのミクロ構造は赤外線吸収スペクトル分析法(アル・ハンプトン; アナリティカルケミストリー、21, 923 (1949)]により測定した。

また、固有粘度はシス重合後のポリマーについては30℃、トルエン中で測定した値であり、1・2重合後のポリマーについては、135℃、テトラリン中で測定した値である。

最後ポリマーの加硫物の物性値はJIS K-6301によつて測定した。ただし、引張強度は前記の規格において、B型試験片を使用して測定した。なお屈曲亀裂特性は、亀裂長さが2mmから1.5mmに達するに要する屈曲回数で示した。

部は重量部である。

40 実施例 1

空気を窒素ガスで置換した内容30lの攪拌機付ステンレス製反応槽中に脱水ベンゼン1.8kgに1・3-ブタジエン1.6kgを溶解した溶液を入れ、コバルトオクトエート4ミリモル、ジエチルアル

11

ミニウムモノクロライド 8.4 ミリモル、および 1.★ 5-シクロオクタジエン(COD) 7.0 ミリモルを混入し、25℃で30分間攪拌し、シス重合した。ポリマーの固有粘度〔 η 〕は 2.1 であつた。シス重合後、直ちにトリエチルアルミニウム 5.100 ミリモルとアセトニトリル 35.0 ミリモルを加え、その後さらに二硫化炭素 5.0 ミリモルを添加し、25℃で120分間攪拌し、1・2重合を行つた。この重合溶液をフェニル- β -ナフチルアミン 1% を含むメタノール 18 ℥ に加えて、10.0 ゴム状重合体を析出沈殿させ、このゴム状重合体を分離し、メタノールで洗浄した後、常温で真空乾燥した。

このようにして得られたポリブタジエンの収率は 8.2 重量%、固有粘度〔 η 〕は 1.5、ムーニー粘度 5.6 ML₁₊₄、ミクロ構造は、1・2構造 10.3%、トランス-1・4構造 1.1%、シス-1・4構造 8.6% であり、1・2構造部分の融点は 18.3℃ であつた。

得られた上記のポリブタジエンは、下記の配合に従つてロールで配合し、140℃で40分間加硫を行つた。

配合

ポリブタジエン	1.00 部
オイル[エッソB1(ナフテン系プロセスオイル)]	8 部

酸化亜鉛	5 部
ステアリン酸	3. 部
老化防止剤(フェニル- β -ナフチルアミン)	1 部
H.A.Fカーボン	5.0 部
加硫促進剤CZ(シクロヘキシルベンゾチアジルスルフエンアマイド)	1 部
硫 黃	1.5 部

実施例1で得られたポリブタジエンの加硫物の物性を第2表に示す。

また比較例として第1表に示すようなミクロ構造、固有粘度〔 η 〕トルエンを有するポリマーを前記の配合にしたがつて配合し、140℃で40分間加硫した加硫物を第2表に示す。

ただし、第1表の比較例1のポリマーは、高シス-1・4-ポリブタジエン 9.0 部と特願昭44-96254号明細書に記載の方法で製造した融点 18.3℃ の 1・2-ポリブタジエン 1.0 部とのブレンド物であり、比較例2のポリマーは、高シス-1・4-ポリブタジエン(市販品)であり、比較例3のポリマーは、この出願人の出願になる特願昭43-45615号明細書に記載の実施例

25.1 によって得られたポリブタジエン(A)である。

第 1 表

比較例	ポリマー	固有粘度〔 η 〕	ミクロ構造(%)		
			シス-1・4	トランス-1・4	1・2
1	ブレンド シス-1・4- ポリブタジエン	2.2	97.8	1.2	1.0
		1.5*	3.5	0.7	98.5
2	高シス-1・4-ポリブタジエン	2.2	98.0	0.9	1.1
3	ポリブタジエン(A)	2.4	79.7	19.3	1.0

* この〔 η 〕は 13.5℃ テトラリン中で測定した値である。

13

14

第 2 表

	300%モジュラス (kg/cm)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm)	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
実施例1	158	430	220	66	56	37000
比較例1	120	400	190	38	53	6000
" 2	100	430	180	31	65	4000
" 3	110	440	200	43	63	6000

第2表から明らかなように、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンは、引裂強度、引張強度および屈曲亀裂特性が、他のポリブタジエンからのゴムよりもはるかに大きく優れている。¹⁵ ¹と同様に実施してポリブタジエンを得た。それらのポリブタジエンの収率、固有粘度(η)、ミクロ構造、ムーニー粘度(ML₁₊₄)、1・2構造部分の融点を第3表に示す。

実施例 2~7

シス重合触媒成分であるコバルトオクトエートおよびジエチルアルミニウムモノクロライドをそれぞれ第3表に示す化合物に変えたほかは実施例

また、それぞれの実施例において得られたポリブタジエンを実施例1と同様に配合、加硫して得られた加硫物の物性を第4表に示す。

第 3 表

実施例	コバルト化合物または錯化合物	有機アルミニウム化合物	C O D 添加量 (ミリモル)	固有粘度 (η)		収率 (重量%)	ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	融点 (℃)	ミクロ構造(%)		
				シス重合後	1・2重合後				シス-1・4	トランス-1・4	1・2
2	コバルト一ナフテネット	ジエチルアルミニウムモノクロライド	7.0	2.2	1.6	77	5.8	181	88.5	1.0	10.5
3	コバルト一オクトエート	ジブチルアルミニウムモノクロライド	7.0	1.9	1.3	75	5.4	182	88.2	0.9	9.9
4	"	ジエチルアルミニウムモノブロマイド	6.0	2.0	1.4	71	5.3	180	88.2	1.0	10.8
5	コバルト一トリアセチルアセトネット	ジエチルアルミニウムモノクロライド	7.0	2.2	1.6	84	6.5	185	86.6	1.0	12.4
6	"	エチルアルミニウムセスキクロライド	4.1	1.8	1.3	80	5.7	178	86.9	1.0	12.1
7	塩化コバルトビリジン錯体	ジエチルアルミニウムモノクロライド	2.2	1.9	1.4	66	5.3	177	88.6	0.9	10.5

第 4 表

実施例	300%モジュラス (kg/cm ²)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	引裂強度 (kg/cm ²)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
2	166	420	220	66	55	37000
3	149	440	230	63	56	36000
4	165	430	220	66	54	37000
5	179	420	240	69	53	40000
6	164	420	230	68	53	38000
7	158	430	220	63	55	37000

実施例 8

シス重合触媒の一成分であるコバルトオクトエートの代りに、塩化コバルト ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5.1g を 600cc の水に溶解し、金属亜鉛粉末 15.0g を加え、約 25℃ で 2 時間攪拌し、その後固体を濾別、乾燥して得られた金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質（コバルト含有率 18 重量%）15g を使用し、ジエチルアルミニウムモノクロライドの使用量 8.4 ミリモルを 15.0 ミリモルに加え、1・2 重合触媒のコバルト成分としてコバルトナフテネート 2 ミリモルを 1・2 重合する際に添加したほかは、実施例 1 と同様に実施して、シス重合後のポリマーの固有粘度 [η] は 2.0 であり、1・2 重合後、固有粘度 [η] が 1.4 であり、ミクロ構造がシス-1・4 構造 8.7.8%、トランス-1・4 構造 1.2%、1・2 構造 11.0% であり、ムーニー粘度 5.5 ML₁₊₄、1・2 構造部分の融点 180℃ であるポリブタジエンが 6.9 重量% の収率で得られた。このポリブタジエンを実施例 1 と同様に加硫した加硫物の物性は、300% モジュラス 170 kg/cm²、伸び率 43.0%、引張強度 24.0 kg/cm²、引裂強度 6.8 kg/cm²、反撥弾性率 5.4%、屈曲亀裂特性 40000 であつた。

実施例 9

1・2 重合触媒の一成分であるコバルトナフテネートを、1・2 重合時に全く使用しなかつたほかは、実施例 8 と同様に実施して、シス重合後のポリマーの固有粘度 [η] が 2.0 であり、1・2 重合後の [η] が 1.4 であるポリブタジエンが

15.67% の収率で得られた。このポリブタジエンは、ミクロ構造がシス-1・4 構造 8.8.6%、トランス-1・4 構造 1.2%、1・2 構造 10.2% であり、ムーニー粘度 5.1 ML₁₊₄、融点 176℃ であつた。このポリブタジエンを実施例 1 と同様に加硫した加硫物の物性は、300% モジュラス 15.4 kg/cm²、伸び率 44.0%、引張強度 22.0 kg/cm²、引裂強度 6.2 kg/cm²、反撥弾性率 5.6%、屈曲亀裂特性 34000 であつた。

実施例 10

1・2 重合触媒の一成分であるトリエチルアルミニウムの代りにトリイソブチルアルミニウムを使用したほかは、実施例 5 と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状、ミクロ構造を第 5 表に示し、このポリブタジエンを実施例 1 と同様に加硫した加硫物の物性を第 6 表に示す。

実施例 11

実施例 1 でシス重合時に添加したコバルトオクトエート 4 ミリモルを、シス重合時 2 ミリモル、1・2 重合時 2 ミリモルと分割して添加する方法に変えたほかは、実施例 1 と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第 5 表に示し、加硫物の物性を第 6 表に示す。

実施例 12 ~ 14

1・2 重合の重合条件とシクロオクタジエン (COD) の添加量を第 5 表に示したようにしたほかは実施例 1 と同様に実施してポリブタジエンを得た。このポリブタジエンの性状を第 5 表に示し、この加硫物の物性を第 6 表に示す。

第 5 表

実施例	C O D 添加量 (ミリ モル)	1・2重合の重合条件			固有粘度(η)		収率 (重量 %)	ムーニー 粘度 (ML ₁₊₄)	融点 (℃)	ミクロ構造(%)		
		重合温 度(℃)	重合時 間(分)	1・3- ブタジエ ン再添加 量(kg)	シス重 合後	1・2 重合後				シス- 1・4	トラン ス- 1・4	1・2
10	70	25	120	0	2.2	1.6	79	64	181	86.6	1.0	12.4
11	70	25	120	0	2.3	1.7	77	69	182	83.8	1.1	15.1
12	70	25	120	0	2.1	1.4	84	51	167	85.3	1.4	13.3
13	0	25	120	0	4.7	3.6	83	91	177	88.0	1.1	10.9
14	70	25	150	0.8	2.1	1.4	55	69	174	80.5	1.5	18.0

第 6 表

実施例	300%モ ジュラス (kg/cm ²)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm)	引裂強度 (kg/cm)	反撥弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
10	169	400	230	67	53	40000
11	171	400	230	65	52	40000
12	166	420	210	61	54	29000
13*	155	440	210	64	57	34000
14	179	360	210	65	51	34000

* 37.5 PHR芳香族油(富士興産M3)で油展した加硫物の物性

実施例 15~21

1・2重合触媒の一成分であるアセトニトリル このポリブタジエンの性状を第7表に示し、また
350ミリモルの代りに、第7表に示すニトリル 30 加硫物の物性を第8表に示す。
化合物を第7表に示す量だけ使用したほかは、実

19

20

第 7 表

実施例	ニトリル化合物		固有粘度 [η]		収率 (%)	ムーニー粘度 (ML ₁₊₄)	融点 (°C)	ミクロ構造 (%)		
	化合物名	添加量 (ミリモル)	シス重合後	1・2重合後				シス-1・4	トランス-1・4	1・2
15	ベンゾニトリル	350	2.1	1.5	82	54	185	88.9	1.0	10.1
16	セバボニトリル	350	2.1	1.5	83	55	178	88.4	1.1	10.5
17	アジボニトリル	350	2.1	1.5	82	52	183	88.7	1.1	10.2
18	ベンジルニトリル	350	2.1	1.5	81	51	180	88.8	1.1	10.1
19	アセトニトリル	100	2.1	1.5	82	54	198	88.0	1.1	10.9
20	"	1000	2.1	1.4	77	48	148	91.8	1.1	7.1
21*	"	800	2.1	1.4	89	78	175	76.3	1.4	22.3

※ 実施例21ではトリエチルアルミニウムの使用量を2.00ミリモルとした。

第 8 表

実施例	300%モジュラス (kg/cm ²)	伸び率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	引裂強度 (kg/cm)	反撲弾性率 (%)	屈曲亀裂特性
15	146	430	220	65	55	36000
16	152	420	220	64	56	34000
17	156	420	230	65	56	36000
18	155	430	220	66	56	34000
19	163	410	230	65	55	38000
20	124	450	200	44	61	9000
21	180	310	190	57	48	25000

参考例 1

実施例1で得られたポリブタジエンおよび比較例1で使用した高シス-1・4-ポリブタジエン9.0部と1・2-ポリブタジエン1.0部とをブレンドしたものを、下記の分別沈殿法によつて沈殿部分と溶液部分とに分別し、各部分に含まれるポリブタジエンのミクロ構造を第9表に示す。

分別沈殿法：試料のポリブタジエン5gを

200ccのn-ヘプタンとキシレンの1:1混合溶媒に60~70°Cの温度で溶解し、次いで約-20°Cに冷却してポリブタジエンの一部を析出

させ、得られたスラリーを0~10°Cで遠心分離して沈殿部分と溶液部分とに分けた。沈殿部分は乾燥してポリブタジエンを得、溶液部分は多量のメタノール中に加えてポリブタジエンを析出させ乾燥した。

21

第 9 表

	実施例1のポリ ブタジエン		比較例1のブレ ンド物	
	沈殿 部分	溶液 部分	沈殿 部分	溶液 部分
シス-1-4構造(%)	3 2.5	9 1.0	5.2	9 6.8
トランス-1-4構造(%)	1.0	1.0	0.7	1.4
1-2構造(%)	6 6.5	7.9	9 4.1	1.8

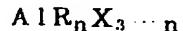
第9表から明らかであるように、この分別方法によつて、高シス-1-4-ポリブタジエンと1-2-ポリブタジエンとのブレンド物を各成分に分離することはできるが、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエンを高シス-1-4-ポリブタジエンと1-2-ポリブタジエンとに明確に分離することはできない（沈殿部分の1-2構造含有率は6 6.5%であつて、コバルトオクトエートとトリエチルアルミニウムと二硫化炭素とアセトニトリルとの触媒系から得られたポリブタジエンの1-2構造含有率9 5.8%よりもかなり低い値になつてゐる）。このことから、この発明の方法によつて製造されたポリブタジエン中には、シス-1-4-ポリブタジエンと1-2-ポリブタジエンとが結合したポリブタジエンが含まれてゐることがわかる。

⑤特許請求の範囲

1 不活性有機溶媒中で、コバルト化合物、コバ

22

ルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



5

（ただし、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基またはシクロアルキル基であり、Xはハログン原子で、nは1.5～2の数字である）で表わされるハログン含有有機アルミニウム化合物と10から得られるシス-1-3-ブタジエンを重合してシス-1-4-ポリブタジエンを生成させ、続いてこの重合系に、さらに1-3-ブタジエンおよび／または前記溶媒を添加するかあるいは添加しないで、コバルト化合物、コバルト錯化合物または金属亜鉛上に金属コバルトを電気化学的に析出させた物質と、一般式



20（ただし、Rは前記と同じである）で表わされる有機アルミニウム化合物と、二硫化炭素と、一般式 $R'(CN)_m$ （ただし、R'は炭素数1～10のアルキル基または炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～12のアリール基であり、mは1または2である）で表わされるニトリル化合物との4成分から得られる1-2重合触媒を存在させて、1-3-ブタジエンを重合し、1-2構造含有率が2～40%、シス-1-4構造含有率が60%以上である最終ポリブタジエンを生成させることを特徴とする、新規なポリブタジエンの製造法。